

Docket No. 217818US0CONT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Akihiro WADA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

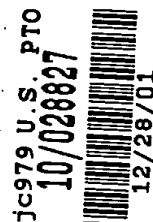
EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: PROCESS FOR PRODUCING A FLUOROALKANOL

**REQUEST FOR PRIORITY**

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231



SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Number PCT/JP00/04248, filed June 28, 2000, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

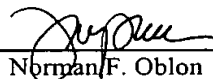
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	11-185701	JUNE 30, 1999
WIPO	PCT/JP00/04348	JUNE 28, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

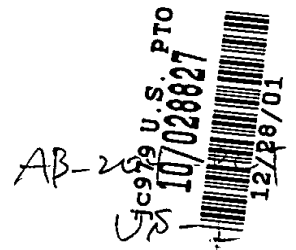
William E. Beaumont  
Registration No. 30,996



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。 #1

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 6月30日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第185701号

出 願 人

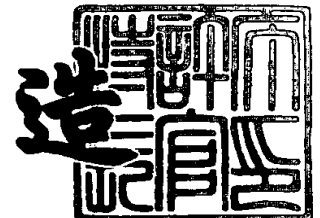
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2001年10月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3093254

【書類名】 特許願

【整理番号】 990297

【提出日】 平成11年 6月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 31/34

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 和田 明宏

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 田中 秀実

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 渡邊 康一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 山岸 展幸

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 藤間 俊彦

【特許出願人】

    【識別番号】 000000044

    【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

    【代表者】 石津 進也

    【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 042619

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】明細書

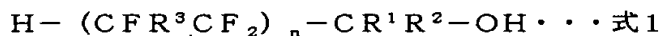
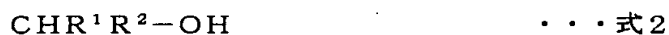
【発明の名称】含フッ素アルカノールの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式 2 で表されるアルカノールと下式 3 で表されるペルフルオロレフィンとを反応させて下式 1 で表される含フッ素アルカノールとする反応において、ラジカル開始剤および下式 3 で表されるペルフルオロレフィンを連続添加しながら反応させることを特徴とする下式 1 で表される含フッ素アルカノールの製造方法。

【化 1】



ただし、式中の記号は、以下の意味を示す。

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ ：それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ～ 3 個のアルキル基。

$\text{R}^3$ ：フッ素原子または炭素数 1 ～ 4 のペルフルオロアルキル基。

$n$ ：1 ～ 4 の整数。

【請求項 2】

$n$  が 1 である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

ラジカル開始剤が、ジアルキルペルオキシドである請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

式 2 で表されるアルカノールが、メタノールまたはエタノールである請求項 1、2、または 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

式 3 で表されるペルフルオロレフィンが、テトラフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロピレンである請求項 1、2、3、または 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

受酸剤を存在させずに反応を行う請求項 1、2、3、4、または 5 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含フッ素アルカノールの製造方法に関する。本発明の製造方法で得られる含フッ素アルカノールは、撥水撥油剤、界面活性剤、および写真発色材料等の原料として有用な化合物である。

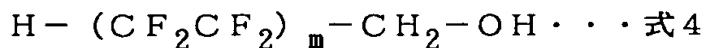
【0002】

【従来技術】

含フッ素アルカノールは、撥水撥油剤、界面活性剤、写真発色材料等の原料として有用である（特開昭 5 4 - 1 5 4 7 0 7）。また、ポリカーボネートなどのプラスチック基板に対して不溶性であるため、光学的記録材料色素等の溶剤としても有用である（特開平 4 - 8 5 8 5、特開平 5 - 2 5 8 3 4 6）。

【0003】

従来、下式 4 で表される含フッ素アルカノール（ただし、 $m$  は 1 以上の整数）の製造方法としては、（1）メタノール、テトラフルオロエチレン、およびラジカル開始剤を、一括で仕込んで加熱する方法（USP 2 5 5 9 6 2 8）、（2）メタノール、テトラフルオロエチレン、およびラジカル開始剤を一括で仕込んで反応塔で連続的に反応させる方法（特公昭 4 2 - 2 0 7 8 2、USP 3 0 2 2 3 5 6）、（3）メタノール、ラジカル開始剤を、一括で仕込んで、連続的にテトラフルオロエチレンを添加して反応させる方法（特開昭 5 4 - 1 5 4 7 0 7）、が知られている。



【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、（1）の方法では、テトラフルオロエチレンの付加量を制御するのが困難であることから、有用性の高い  $m$  値が 1 ～ 4 の目的物のみを得ようとしても、生成物の分子量分布が広くなり、収率が低くなる問題がある。また、（2）の

方法は、得られる生成物の濃度が低いため効率が悪く、高圧条件が必要であり、工業的な実施がしにくい問題がある。(3)の方法では、反応が途中で減速して選択率が低下するのを防ぐために、反応系中に受酸剤を添加している。受酸剤は、通常、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、または炭酸カルシウム等の固体粉末であり、系中に添加すると分離に手間取る問題がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

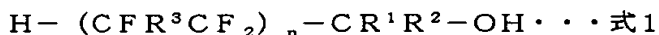
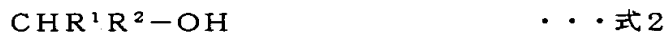
本発明は、上記問題を解決し、反応率および選択率が改善され、工業的な実施に有利な含フッ素アルカノールの製造方法を提供する目的でなされた下記発明である。

【0006】

すなわち本発明は、下式2で表されるアルカノールと下式3で表されるペルフルオロレフィンとを反応させて下式1で表される含フッ素アルカノールとする反応において、ラジカル開始剤および下式3で表されるペルフルオロレフィンを連続添加しながら反応させることを特徴とする下式1で表される含フッ素アルカノールの製造方法を提供する。

【0007】

【化2】



【0008】

ただし、式中の記号は、以下の意味を示す。

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ ：それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～3個のアルキル基。

$\text{R}^3$ ：フッ素原子または炭素数1～4のペルフルオロアルキル基。

$n$ ：1～4の整数。

【0009】

【発明の実施の形態】

式2において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1～3のア

ルキル基であり、それぞれ水素原子またはメチル基であるのが好ましい。式 2 で表されるアルカノールとしては、メタノール、エタノール、またはイソプロピルアルコールが好ましい。

【0 0 1 0】

式 3 における  $R^3$  は、フッ素原子または炭素数 1 ～ 4 のペルフルオロアルキル基であり、フッ素原子またはトリフルオロメチル基が好ましい。式 3 で表されるペルフルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等が好ましい。

【0 0 1 1】

本発明の製造方法においては、アルカノール（式 2）とペルフルオロオレフィン（式 3）とを反応させて含フッ素アルカノール（式 1）とする。

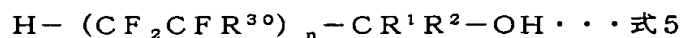
式 1 中の  $n$  は 1 ～ 4 の整数であり、1 または 2 が好ましく、特に 1 が好ましい。 $R^1$ 、 $R^2$  は、反応させたアルカノール（式 2）における  $R^1$  および  $R^2$  に対応し、 $R^3$  は、フッ素原子または炭素数 1 ～ 4 のペルフルオロアルキル基であり、反応させたペルフルオロオレフィン（式 3）における  $R^3$  に対応する。

【0 0 1 2】

$R^3$  が炭素数 1 ～ 4 のペルフルオロアルキル基であるペルフルオロオレフィン（式 3）を用いた場合には、下式 5 で表される含フッ素アルカノールも生成すると予測されるが、通常は、ペルフルオロオレフィン化合物の立体障害により、本発明の化合物（式 1）のみ、または化合物（式 1）が主生成物となる。

【0 0 1 3】

【化 3】

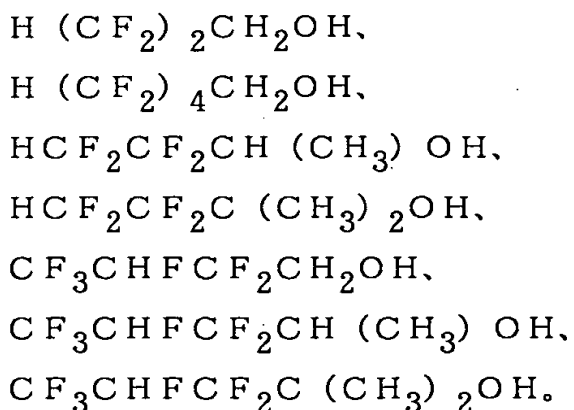


【0 0 1 4】

ただし、式中の  $n$ 、 $R^1$ 、および  $R^2$  は上記と同じ意味を示し、 $R^{30}$  は炭素数 1 ～ 4 のペルフルオロアルキル基である。含フッ素アルカノール（式 1）の具体例としては、つぎの化合物が挙げられる。

【0 0 1 5】





【0016】

本発明の反応においては、ラジカル開始剤、および、ペルフルオロオレフィン（式3）を連続添加しながら反応させる。

ラジカル開始剤としては、有機遊離基開始剤を用いるのが好ましい。有機遊離基開始剤としては、過酸化物、アゾ化合物が好ましく、特にアルキルヒドロペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ペルオキシケタール、ジアシルペルオキシド、ペルオキシカルボン酸エステル、ペルオキシカルボン酸、またはペルオキシカーボネートが好ましい。

【0017】

ラジカル開始剤としては、つぎの化合物が例示される。1, 1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルペルオキシイソブチレート、tert-ブチルペルオキシピバレート、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド。ラジカル開始剤としては、アルカノール（式2）からのラジカル生成能が特に高いジアルキルペルオキシドが好ましく、特にジ-tert-ブチルペルオキシドが好ましい。

【0018】

本発明では、ラジカル開始剤を連続添加することにより、ペルフルオロオレフィン（式3）の付加量を容易に制御できる。また、従来の反応では、反応中に酸分が発生して、反応が進みにくくなる問題があったが、連続的にラジカル開始剤を供給することにより、酸分の発生が抑制される利点がある。したがって、本発

明の方法は受酸剤を用いなくても反応が進み、工業的に有利な方法である。

## 【0019】

ラジカル開始剤の添加量の総量は、アルカノール（式2）に対して、0.0001～0.1倍モルが好ましく、特に0.001～0.05倍モルが好ましい。ペルフルオロレフィン（式3）の添加量の総量は、アルカノール（式2）に対して、0.01n～1.2n倍モルが好ましく、0.05n～0.5n倍モルが好ましい。

## 【0020】

ラジカル開始剤、およびペルフルオロオレフィン（式3）を反応系中に連続添加する操作は、次の方法で行うのが好ましい。すなわち、バッチ式反応器にアルカノール（式2）を仕込んだ後、加熱しながらラジカル開始剤をポンプで供給し、同時にペルフルオロレフィン（式3）を供給する。アルカノール（式2）とペルフルオロオレフィン（式3）の反応は、いわゆるテロメリ化反応である。テロメリ化反応は、ラジカル開始剤が分解してラジカルが発生し、そのラジカルがアルカノール（式2）の炭素上の水素原子を引き抜いて、アルカノールラジカルを発生させ、これにペルフルオロレフィン（式3）が付加する反応である。そして、本発明の方法は、連鎖反応であるテロメリ化反応におけるペルフルオロレフィン（式3）付加数を制御できる方法であることから、所望の含フッ素アルカノール（式1）を選択的に製造しうる優れた方法である。

## 【0021】

反応条件は、目的物（式1）のn値により変更される。nが1である目的物を得ようとする場合の反応温度は、使用するラジカル開始剤の半減分解温度により適宜変更され、ラジカル開始剤の10時間半減期温度±30℃が好ましい。たとえばジ-tert-ブチルペルオキシド（10時間半減期温度は125℃）を使用する場合は、95～155℃の範囲が好ましく、工業的に有利な条件として100～140℃の範囲が好ましい。反応時間は1～40時間が好ましく、特に5～25時間が好ましい。反応圧力（ゲージ圧）は0.2～1.2MPaとするのが好ましく、特に0.5～1.0MPaが好ましい。

## 【0022】

また、 $n$ が2以上の目的物を得ようとする場合には、反応温度はラジカル開始剤の10時間半減期温度 $\pm 30^{\circ}\text{C}$ として、反応時間を $n$ が1の場合よりも長くするのが好ましく、特に10~100時間とするのが好ましく、とりわけ25~100時間が好ましい。反応圧力（ゲージ圧）も $n$ が1の場合よりも高くするのが好ましく、特に0.5~5.0 MPaとするのが好ましく、とりわけ0.9~2.0 MPaが好ましい。

## 【0023】

また、ラジカル開始剤の供給条件は、目的物の $n$ 値に関係なく、反応開始後1時間以内に供給総量の15~30%を一定速度で供給し、残りの量を、反応時間中に一定速度で供給し続けるのが好ましい。また、ペルフルオロオレフィンも、必要な供給総量を反応時間中に一定速度で供給し続けるのが好ましい。

## 【0024】

本発明の方法では、ペルフルオロオレフィンの付加量が制御でき、高選択率で含フッ素アルカノール（式1）が得られる。得られた含フッ素アルカノールは、通常の分離精製を行うことにより高純度のものとすることができる。含フッ素アルカノール（式1）は、撥水撥油剤、界面活性剤、および写真発色材料等の原料として有用である。

## 【0025】

## 【実施例】

以下に本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されない。

## 【0026】

〔実施例1〕 2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタノールの合成例  
1リットルのハステロイC製オートクレーブにメタノール408gを仕込み、内温を $125^{\circ}\text{C}$ にした。ジ-tert-ブチルペルオキシド8.2gをメタノール72gに溶かした溶液を定量ポンプを用いて、該溶液を40g/時間で0.5時間供給し、その後、4g/時間で15時間供給した。また、同時に定量ポンプを用いてヘキサフルオロプロピレンを10.4g/時間で12時間供給した（ヘキサフルオロプロピレンの供給総量は125g）。ジ-tert-ブチルペルオキシドのメタノール溶液の供給が終了した後に $125^{\circ}\text{C}$ で3時間保持した後、4

0℃まで冷却し、反応液をガスクロマトグラフィで分析したところ、メタノールの反応率は15%であり、選択率95%で2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタノールが生成していた。また、選択率5%で2-ジフルオロメチル-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパノールが生成していた。

## 【0027】

## 【実施例2】2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールの合成例

1リットルの Hastelloy C 製オートクレープにメタノール408gを仕込み、気相部にテトラフルオロエチレンを張り込み、内温を125℃にした。ジ-tert-ブチルペルオキシド8.2gをメタノール72gに溶かした溶液を定量ポンプを用いて、40g/時間で0.5時間供給し、その後、4g/時間で15時間供給した。また、テトラフルオロエチレンは、自動弁で0.8Pa（ゲージ圧）に設定し、反応によって減少した分を供給した。テトラフルオロエチレンの供給総量は230gであった。40℃まで冷却した後、反応液をガスクロマトグラフィで分析したところ、メタノールの反応率は22%であり、選択率96%で2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールが生成していた。

## 【0028】

## 【比較例1】2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールの合成例

メタノール800g、ジ-tert-ブチルペルオキシド14.6g、酸化カルシウム1.12gを一括で仕込み、気相部にテトラフルオロエチレンを張り込んだ2リットルの Hastelloy C 製オートクレープの内温を125℃にした。テトラフルオロエチレンは、自動弁で0.8Paの定圧（ゲージ圧）で反応によって減少した分を20時間にわたり供給した。テトラフルオロエチレン供給総量は、180gであった。40℃まで冷却した後、反応液をガスクロマトグラフィにて分析したところ、メタノールの反応率6.8%、選択率95%で2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールが生成していた。

## 【0029】

## 【発明の効果】

本発明の方法によれば、含フッ素アルカノール（式1）を、従来よりも高い反応率、かつ、高い選択率で製造できる。本発明の方法は、特別な反応条件を採用

したり、反応操作を用いることなく、また、受酸剤を用いなくとも実施できることから、工業的な実施においても有利な、有用な方法である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高選択率で工業的に容易に実施可能な含フッ素アルカノールの製造方法の提供。

【解決手段】  $\text{CHR}^1\text{R}^2-\text{OH}$  (式2) に、ラジカル開始剤および  $\text{CF}_2=\text{CFR}^3$  (式3) を連続添加しながら反応させて  $\text{H}-(\text{CFR}^3\text{CF}_2)_n-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{OH}$  (式1) とする。ただし、 $n$  は 1～4 の整数、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は、水素原子または炭素数 1～3 個のアルキル基、 $\text{R}^3$  はフッ素原子または炭素数 1～4 のペルフルオロアルキル基。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書

【提出日】 平成11年 7月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 平成11年特許願第185701号

【補正をする者】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代表者】 石津 進也

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 和田 明宏

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 田中 秀実

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 田邊 康一郎

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 山岸 展幸

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 藤間 俊彦

【その他】

本願に係る発明者中「田邊 康一郎」につき、出願人が  
「渡邊 康一郎」と誤記致しました。この誤記を正すべ  
く、ここに手続補正書を提出します。



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0000000044]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
氏 名 旭硝子株式会社
2. 変更年月日 1999年12月14日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
氏 名 旭硝子株式会社